

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

PATENT

In re application of: **Kota YOSHIKAWA**

Serial No.: Not Yet Assigned

Filed: **July 30, 2001**

For: **ORGANIC EL ELEMENT AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME,
ORGANIC EL DISPLAY DEVICE USING THE ELEMENT, ORGANIC EL
MATERIAL, AND SURFACE EMISSION DEVICE AND LIQUID CRYSTAL
DISPLAY DEVICE USING THE MATERIAL**

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

July 30, 2001

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Appln. No. 2000-262567, filed on August 31, 2000; and

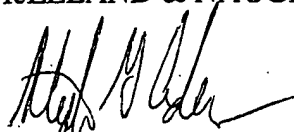
Japanese Appln. No. 2001-008785, filed on January 17, 2001

In support of this claim, the requisite certified copies of said original foreign applications are filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicant has complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copies.

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,
ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI
MCLELAND & NAUGHTON, LLP



Stephen G. Adrian
Reg. No. 32,878

Atty. Docket No.: **010935**
Suite 1000, 1725 K Street, N.W.
Washington, D.C. 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357
SGA/yap/aoa



日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月31日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-262567

出 願 人

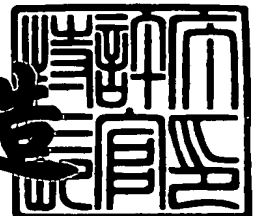
Applicant(s):

富士通株式会社

2001年 5月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3042304

【書類名】 特許願

【整理番号】 0040040

【提出日】 平成12年 8月31日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H05B 33/04

【発明の名称】 有機 E L 素子及び有機 E L 表示装置

【請求項の数】 7

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区上小田中 4 丁目 1 番 1 号 富士通株式会社内

【氏名】 吉川 浩太

【特許出願人】

【識別番号】 000005223

【氏名又は名称】 富士通株式会社

【代理人】

【識別番号】 100091672

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡本 啓三

【電話番号】 03-3663-2663

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013701

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704683

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機 E L 素子及び有機 E L 表示装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 陽極と陰極との間に有機 E L 層を挟んで形成された有機 E L 素子において、

前記陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機 E L 層に接触する第 1 の導電膜と、R u (ルテニウム)、R h (ロジウム)、I r (イリジウム)、O s (オスミウム) 及び R e (レニウム) からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属又はその酸化物を含む第 2 の導電膜との積層構造を有することを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 2】 陽極と陰極との間に有機 E L 層を挟んで形成された有機 E L 素子において、

前記陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機 E L 層に接触する第 1 の導電膜と、T i N 膜、又は T i N と T i との積層膜からなる第 2 の導電膜との積層構造を有することを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 3】 基板上に陽極を形成する工程と、

前記陽極の上に有機 E L 層を形成する工程と、

前記有機 E L 層の上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第 1 の導電膜を形成する工程と、

前記第 1 の導電膜の上に R u (ルテニウム)、R h (ロジウム)、I r (イリジウム)、O s (オスミウム) 及び R e (レニウム) からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属又はその酸化物を成膜して第 2 の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする有機 E L 素子の製造方法。

【請求項 4】 陽極と陰極との間に有機 E L 層を挟んで形成された有機 E L 素子において、

前記陽極と前記有機 E L 層との間に、R u (ルテニウム)、M o (モリブデン) 及び V (バナジウム) からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属を含み、前記有機 E L 層側の表面のみが酸化されたバッファ層を有することを特徴とする有機 E L 素子。

【請求項 5】 基板上に陽極を形成する工程と、

前記陽極の上に Ru、Mo 及び V からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属を含むバッファ層を形成する工程と、

前記バッファ層の表面のみを酸化させる表面酸化工程と、

前記バッファ層の上に有機 EL 層を形成する工程と、

前記有機 EL 層の上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む陰極を形成する工程と

を有することを特徴とする有機 EL 素子の製造方法。

【請求項 6】 有機 EL 層を構成するポリマーの共役長を変化させて 2 以上の発光色が異なる領域を形成したことを特徴とする有機 EL 表示装置。

【請求項 7】 基板上に第 1 の電極を形成する工程と、

前記第 1 の電極の上に、光照射により共役長が変化する有機 EL 材料からなる有機 EL 層を形成する工程と、

前記有機 EL 層に部分的に光を照射して共役長を変化させる工程と、

前記有機 EL 層上に第 2 の電極を形成する工程と

を有することを特徴とする有機 EL 表示装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、一対の電極間に有機 EL (electroluminescence) 層を挟んだ構造の有機 EL 素子及びその製造方法、並びに複数の有機 EL 素子を配列してなる有機 EL 表示装置及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、自発光素子として有機 EL 素子 (有機 LED) が注目されている。有機 EL 素子は無機 EL 素子に比べて低電圧で駆動できるという利点があり、且つ従来の無機 LED と比較して複雑な製造プロセスを用いることなく作製できるという利点もある。

【0003】

また、有機EL素子は、現在携帯用機器のディスプレイとして広く使用されている液晶表示装置に比べて、応答速度が速く、素子の構造が簡単であり、且つバックライトが不要であるので、軽量化が可能であるという利点がある。更に、有機EL素子は固体素子であるので衝撃に強いという長所もある。

有機EL素子は、陰極と陽極との間にEL発光層（有機EL層）を挟んだ構造を有している。陽極には仕事関数の大きい金属を用い、陰極には仕事関数の小さい金属を用いて、ホールと電子の供給を円滑にしている。一般的に、陽極には透明導電体であるITO（indium-tin oxide：インジウム酸化スズ）が使用される。また、陰極には、Na（ナトリウム）、Na-K（ナトリウム-カリウム）合金、Mg（マグネシウム）、Li（リチウム）、Mg/Cu（マグネシウム/銅）混合物、In（インジウム）等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む金属が使用される。

【0004】

EL発光層には、例えばAlq₃、BeBq₃、DCM、DPVBi、キナクリドン誘導体及びクマリンなどが用いられる。一般的に、低分子系EL発光層は蒸着法で作製され、高分子系EL発光層はスピンコート法で作製される。従って、高分子系EL発光層のほうが成膜が容易であり、機械的強度が高いという利点がある。

【0005】

また、有機EL素子の動作しきい値電圧を下げるために、陰極側又は陽極側にバッファ層を形成する試みがなされている。例えば、従来バッファ層として、陽極と有機EL層との間に、酸化ルテニウム（以下、RuOと記載する）、酸化モリブデン（以下、MoOと記載する）又は酸化バナジウム（以下、VOと記載する）からなる層が形成されることがある。これらのRuO、MoO又はVOからなる層は、スパッタ法により形成されている。

【0006】

ところで、有機EL素子では、長時間使用すると、酸素及び水分の影響により発光効率が低下し、ダークスポットと呼ばれる不良が発生する。これは、陰極に使用されるアルカリ金属又はアルカリ土類金属が酸化されやすいことに起因して

いる。

特開平 7 - 1 6 9 5 6 7 号には、酸素や水分による有機 E L 素子の発光効率の劣化を回避するために、陽極、有機 E L 層及び陰極の積層体を、酸素を吸着、吸蔵又は消費する材料からなる層（以下、封止層という）で被覆することが提案されている。そして、封止層の材料として、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム又は銀を、酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化鉄、酸化チタン、ベントナイト等の物質に 5 重量%以下の濃度で担持させたものなどが記載されている。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

本願発明者は、従来の有機 E L 素子には以下に示す問題点があると考ええる。すなわち、特開平 7 - 1 6 9 5 6 7 号に開示された有機 E L 素子は、陽極、有機 E L 層及び陰極の積層体を絶縁性の封止層で被覆するので、陽極及び陰極にそれぞれ引き出し電極を接合し、封止層の外側に引き出す必要がある。このため、製造工程が複雑になり、製品コストの上昇を招く。

【 0 0 0 8 】

また、前述の如く、動作しきい値電圧を低くするために、 RuO 、 MoO 又は VO からなるバッファ層をスパッタ法により形成することがある。しかし、この方法では、大きな凹凸が形成されてしまうという欠点がある。例えば、スパッタ法で RuO_2 層を 300Å の厚さに形成しようとする、高さが $500\sim 1000\text{Å}$ のヒロックが局所的に生じてしまう。このため、有機 E L 層の厚さを薄くすると短絡不良が発生する可能性がある。

【 0 0 0 9 】

更に、有機 E L 素子によるフルカラーの画像表示装置を作製する場合、赤色発光の有機 E L 素子、緑色発光の有機 E L 素子及び青色発光の有機 E L 素子を水平方向及び垂直方向に一定の順番で配列させることが必要である。従って、有機 E L 層を微細加工する技術が必要となる。半導体装置の製造に使用される微細加工技術として、リフトオフ法やエッチング法が知られている。しかし、単色の画像表示装置の場合は、例えば各画素の上部電極（陰極）をリフトオフ法で形成する

ことが考えられるが、フルカラーの表示装置の製造にリフトオフ法を適用することは困難である。また、有機EL層は、低分子系又は高分子系の有機物であるので、ドライエッチングなどの微細加工技術で加工することもできない。

【0010】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、製造が容易であるとともに、酸素又は水分等による発光特性の劣化が回避され、ダークスポットの発生が抑制される有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

また、本発明は、バッファ層の表面の凹凸が小さく、短絡不良の発生を防止できる有機EL素子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0011】

更に、本発明は、画像表示可能な多色発光の有機EL表示装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本願請求項1に記載の有機EL素子は、陽極と陰極との間に有機EL層を挟んで形成された有機EL素子において、前記陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機EL層に接触する第1の導電膜と、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）、Ir（イリジウム）、Os（オスミウム）及びRe（レニウム）からなる群から選択された少なくとも1種の金属又はその酸化物を含む第2の導電膜との積層構造を有する。

【0013】

Ru、Rh、Ir、Os及びRe等の準貴金属を含む第2の導電膜は、Ru、Rh、Ir、Os及びRe等の準貴金属が酸化することにより、第1の導電膜への酸素及び水分の進入を防止する。また、Ru、Rh、Ir、Os及びRe等の準貴金属は、その酸化物が導電性を有するので、酸化しても電極としての機能が損なわれることはない。これにより、本発明の有機EL素子は、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第1の導電膜の酸化が防止され、長期間にわたってダークスポットの発生が回避される。

【0014】

第2の導電膜として、TiN膜、又はTiNとTiとの積層膜と使用しても、同様に第1の導電膜への酸素及び水分の侵入を防止することができ、信頼性の高い有機EL素子を得ることができる。

本願請求項3に記載の有機EL素子の製造方法においては、基板上に陽極、有機EL層を形成した後、スパッタ法によりアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第1の導電膜を形成し、その上にRu、Rh、Ir、Os及びReからなる群から選択された少なくとも1種の金属又はその酸化物を成膜して、第2の導電膜を形成する。

【0015】

本発明においては、陽極、有機EL層及び陰極の積層体を絶縁膜で被覆しなくても、第2の導電膜により第1の導電膜中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化を防止することができる。従って、長期間にわたって信頼性が高い有機EL素子を、容易に製造することができる。

本願請求項4に記載の有機EL素子においては、陽極と有機EL層との間に、Ru（ルテニウム）、Mo（モリブデン）及びV（バナジウム）からなる群から選択された少なくとも1種の金属を含み、有機EL層側の表面のみが酸化されたバッファ層を有している。

【0016】

例えば、スパッタ法により、Ru、Mo及びVのうちの少なくとも1種の金属を含む導電膜（バッファ層）を形成し、短時間アニール、レーザアニール、プラズマ酸化又は陽極酸化などの方法により、導電膜の表面のみを酸化させる。これにより、薄い酸化膜を形成することができ、バッファ層の表面の凹凸を小さくすることができる。従って、有機EL層の厚さを薄くしても、短絡の発生が回避される。

【0017】

本願請求項6に記載の有機EL表示装置は、有機EL層を構成するポリマーの共役長を変化させて、2以上の発光色が異なる領域を形成している。例えば、ポリ〔3-（4-アルキルフェニル）チオフェン〕は赤色発光の有機EL材料であるが、紫外線を照射することにより共役長が変化し、紫外線の照射量に応じて緑

色発光又は青色発光するようになる。このような有機EL材料を使用することにより、多色発光の有機EL表示装置を容易に製造することができる。

【0018】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について、添付の図面を参照して説明する。

（第1の実施の形態）

図1は本発明の第1の実施の形態の有機EL素子を示す断面図である。

ガラス基板11の上には、陽極12としてITO膜が約2000Åの厚さに形成されている。また、陽極12の上の所定の領域には有機EL層（発光層）13として、ポリ[3-（4-アルキルフェニル）チオフェン]膜が約1500Åの厚さに形成されている。

【0019】

更に、有機EL層13の上には、陰極14としてMgを含む導電体からなる第1の導電膜14aと、Ruを含む導電体からなる第2の導電膜14bとの2層構造の積層膜が形成されている。この例では、第1の導電膜14aの厚さは約1000Åであり、第2の導電膜14bの厚さは約500Åである。

陽極12はITOに限定するものではなく、仕事関数が高い導電体を使用することができる。但し、光を基板11側に出射するのであれば、陽極12は光を透過する導電体であることが必要である。

【0020】

第1の導電膜14aは、仕事関数が小さいアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む導電体で形成すればよい。例えば、第1の導電膜14aの材料としては、MgAg、AlLi及びLiF等を使用することができる。ここでは、第2の導電膜14aはMgAgからなるものとする。

また、第2の導電膜14bは、上記のRuを含む導電体に限定されるものではなく、酸素に対するバリア性が高い導電体、具体的には、Ru、Rh、Ir、Os及びReからなる群から選択された金属又はその酸化物により形成すればよい。Ru、Rh、Ir、Os及びReは、その酸化物も導電性を有している。従って、酸化により陰極14の導電性が損なわれることはない。

【0021】

また、第2の導電膜14bとして、TiN膜、又はTiNとTiとの積層膜（TiN/Ti膜という）を使用してもよい。これらの膜も酸素に対するバリア性が良好であり、第1の導電膜14aの酸化を防止することができる。また、TiN膜及びTiN/Ti膜も、酸素を含む雰囲気中に長時間さらされても、導電性が損なわれることはない。

【0022】

更に、第2の導電膜14bとして、Ru、Rh、Ir、Os及びReからなる群から選択された金属又はその酸化物を含む導電膜と、TiN膜又はTiN/Ti膜との積層膜を使用してもよい。

このように構成された本実施の形態の有機EL素子において、陽極12に正、陰極14に負の電圧を印加すると、有機EL層13が発光する。

【0023】

本実施の形態においては、アルカリ金属であるMgを含む第1の導電膜14aの上にRuを含む第2の導電膜14bが形成されているので、有機EL素子が酸素又は水分を含む雰囲気中に長時間さらされたとしても、第2の導電膜14b中のRuが酸化して第1の導電膜14aへの酸素の侵入を防止する。従って、第1の導電膜14a中のMgの酸化が回避される。

【0024】

これにより、本実施の形態の有機EL素子は、酸素又は水分による発光特性の劣化が回避され、ダークスポットの発生が抑制される。また、第1の導電膜14aの酸化が回避されるので、有機EL層13と第1の導電膜14aとの間の剥離も防止される。更に、陽極12、有機EL層13及び陰極14の積層体を絶縁物で被覆する必要がなく、製造が容易である。

【0025】

以下、本実施の形態の有機EL素子の製造方法について説明する。

まず、スパッタ法により、ガラス基板11の上側全面にITO膜を約2000Åの厚さに成膜する。

次に、スピンドーティング法により、ガラス基板11の上側全面にポリ[3-

〔４－アルキルフェニル〕チオフェン〕を１５００Åの厚さに成膜し、有機ＥＬ層１３とする。なお、本実施の形態においては、有機ＥＬ層１３の材料が、上記のポリ〔３－（４－アルキルフェニル）チオフェン〕に限定されるものではなく、低分子系又は高分子系の種々の有機ＥＬ発光材料を使用することができる。

【００２６】

次に、スパッタ法により、有機ＥＬ層１３の上にＭｇＡｇを約１０００Åの厚さに成膜して第１の導電膜１４ａを形成し、更にＲｕを５００Åの厚さに成膜して第２の導電膜１４ｂを形成する。

次いで、メタルマスクを用いてＡｕ又はＡｌ等の金属をスパッタリングし、陽極１２及び陰極１４にそれぞれ接続した一対の端子を形成する。これにより、本実施の形態の有機ＥＬ素子が完成する。

【００２７】

なお、図２に示すように、陽極１２をストライプ状に形成し、陰極１４を陽極１２に対し直角に交差する方向にストライプ状に形成することにより、ガラス基板１１上に複数の有機ＥＬ素子（陽極１２と陰極１４が交差する部分）１５がマトリクス状に配列した表示装置とすることができる。この表示装置においては、単純マトリクス型液晶表示装置と同様に、垂直方向に並ぶ複数の陽極１２に水平同期信号に同期したタイミングで正の信号を順番に供給し、１水平同期期間内に水平方向に並ぶ複数の陰極１４に順番に負の信号を供給することにより、所望の画像を表示することができる。

【００２８】

また、本発明は、アクティブマトリクス型有機ＥＬ表示装置に適用することもできる。すなわち、図３に示すように、陰極１４を各画素毎に形成し、データ線１６、電源供給線１７及び走査線１８に接続されたスイッチ素子１９を介して陰極１４に印加される電圧を各画素毎に制御することにより、所望の画像を表示することができる。この場合、陽極１２は各画素共通の電極となるので、パターンニングする必要はない。

【００２９】

更に、上記実施の形態においては、陽極１２の上に直接有機ＥＬ層１３を形成

し、有機EL層13の上に直接陰極14を形成した場合について説明したが、陽極12と有機EL層13との間、又は有機EL層13と陰極14との間にバッファ層を設けてもよい。

(第2の実施の形態)

図4は本発明の第2の実施の形態の有機EL素子の製造方法を示す断面図である。本実施の形態は陽極と有機EL層との間にバッファ層を有する有機EL素子の製造方法の例である。

【0030】

まず、図4(a)に示すように、スパッタ法により、ガラス基板21の上側にITOを2000Åの厚さに成膜し、陽極(下部電極)22とする。

次に、スパッタ法により、陽極22の上にRu(ルテニウム)を300Åの厚さに成膜してバッファ層23とする。そして、ランプによって加熱するRTA(Rapid Thermal Annealing)装置を使用し、700℃の温度で3～5秒間の短時間アニール(RTA)を行う。この短時間アニールにより、バッファ層23の表面のRuが酸化される。この場合、RuOが極めて短時間に生成されるので、RuOの粒径が小さく、バッファ層23の表面に大きな凹凸が形成されることが回避される。

【0031】

なお、バッファ層23の厚さ(RTA前の厚さ)は、500Å以下とすることが好ましい。これは、バッファ層23の厚さが500Åを超えると、EL発光層23で発生した光がバッファ層23で吸収され、見かけの発光強度が低下するためである。また、バッファ層23の材料としては、上記のRu以外にもMo又はVを使用することができる。

【0032】

次に、スピニング法により、バッファ層23の上にポリ[3-(4-アルキルフェニル)チオフェン]を約1500Åの厚さに成膜し、EL発光層24とする。EL発光層24の材料は上記のポリ[3-(4-アルキルフェニル)チオフェン]に限定されるものではなく、低分子系又は高分子系の種々の有機EL発光材料を使用することができる。

【 0 0 3 3 】

そして、スパッタ法により、有機EL層24の上にAlLiを約200Åの厚さに成膜し、陰極（上部電極）25とする。これにより、本実施の形態の有機EL素子が完成する。なお、陰極25の材料は上記AlLiに限定されるものではなく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む導電体を使用すればよい。また、第1の実施の形態で示したように、陰極25を2層構造としてもよい。

【 0 0 3 4 】

以下、上記の有機EL素子を実際に製造し、動作しきい値電圧及びバッファ層の表面凹凸を実際に測定した結果について説明する。

有機EL層24の材料としてTDP/A1q₃を用い、上記の方法により有機EL素子を形成して、動作しきい値電圧を測定した。その結果、バッファ層23がない場合は発光開始電圧が7Vであったのに対し、上記方法によりバッファ層23を形成した場合は3.5Vとなり、しきい値電圧の低下が確認された。

【 0 0 3 5 】

また、バッファ層23の表面の凹凸を測定したところ、本実施の形態では50Å～100Åであった。一方、バッファ層としてRuO₂をスパッタリングした場合は、バッファ層の表面の凹凸が500Å～1000Åであった。これにより、本実施の形態の有効性が確認された。

本実施の形態によれば、バッファ層23としてRu、Mo又はVの金属膜を形成し、RTAによりバッファ層23の表面を酸化して、動作しきい値電圧を下げるのに有効なRuO、MoO又はVOを形成する。この場合、バッファ層23の表面を短時間で酸化させるので、バッファ層23の表面に大きな凹凸が形成されることが回避される。これにより、有機EL層24の厚さを薄くしても陽極22と陰極25との短絡が回避され、動作しきい値電圧の低い有機EL素子が作製される。

【 0 0 3 6 】

なお、本実施の形態も、第1の実施の形態と同様に単純マトリクス型有機EL表示装置及びアクティブマトリクス型有機EL表示装置に適用することができる。

また、上記の実施の形態においては、ランプにより加熱する R T A 装置を使用してバッファ層 2 3 の表面を酸化したが、レーザ照射、プラズマ酸化法または陽極酸化法によりバッファ層 2 3 の表面を酸化させてもよい。

【 0 0 3 7 】

レーザ照射によりバッファ層 2 3 の表面を酸化させる場合は、例えば X e C l エキシマレーザを使用し、レーザビームを幅が狭い矩形状に成形して幅方向にスキャンし、バッファ層 2 3 の表面を短時間で酸化させる。レーザービームのエネルギーは、例えば $390 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ とする。

また、プラズマ酸化法によりバッファ層 2 3 の表面を酸化させる場合は、酸素を含むプラズマを発生し、このプラズマにバッファ層 2 3 の表面をさらすことにより、バッファ層 2 3 の表面を酸化させる。例えば、R F O₂ プラズマ法によって、処理時間が 1 0 分間、圧力が 4 0 P a、パワーが 2 0 0 W の条件でプラズマ酸化処理を行う。

【 0 0 3 8 】

更に、陽極酸化法によりバッファ層 2 3 の表面を酸化させる場合は、例えば電解液として酒石酸とエチレングリコールとアンモニア溶液との混合液を使用し、陽極として P t （白金）電極を使用する。そして、5 m A の定電流を流してバッファ層 2 3 の表面を陽極酸化し、R u O₂ 膜を析出させる。

これらの方法によりバッファ層 2 3 の表面を酸化させた場合も、上記実施の形態と同様の効果を得ることができる。

【 0 0 3 9 】

（第 3 の実施の形態）

図 5、図 6 は本発明の第 3 の実施の形態の有機 E L 表示装置の製造方法を示す平面図である。本実施の形態は、フルカラーの有機 E L 表示装置の製造方法の例を示している。

まず、図 5（a）に示すように、ガラス基板 3 1 の上側全面に I T O をスパッタリングし、厚さが約 2 0 0 0 Å の I T O 膜を成膜した後、フォトリソグラフィにより I T O 膜をストライプ状にパターンニングして陽極（下部電極）3 2 とする。この場合、陽極 3 2 の幅は例えば 2 0 μ m とする。

【 0 0 4 0 】

次に、スピンコーティング法により、ガラス基板 2 1 上の表示領域全面にポリ [3 - (4 - アルキルフェニル) チオフェン] を 1 5 0 0 Å の厚さに成膜し、E L 発光層 3 3 とする。

本発明において、E L 発光層の材料は上記のポリ [3 - (4 - アルキルフェニル) チオフェン] に限定されるものではないが、光の照射により共役長が変化するポリマーであることが必要である。

【 0 0 4 1 】

そして、図 5 (b) に示すように、赤色画素領域 (R) 以外の領域 (すなわち、緑色画素領域 (G) 及び青色画素領域 (B)) に A r F レーザ光を $1 0 0 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$ の条件で照射する。これにより、レーザ照射されていない部分の E L 発光層は赤色 (波長約 6 5 0 n m) に発光し、レーザ照射された部分の E L 発光層は、共役長が短くなって緑色 (波長約 5 1 0 n m) に発光するようになる。図 5 (b) では、有機 E L 層のうち赤色発光する部分を 3 3 R で表し、緑色発光する部分を 3 3 G で表している。

【 0 0 4 2 】

なお、レーザ光の照射強度と E L 発光層の発光色との関係は E L 発光層の材料により異なるので、材料に合わせてレーザ光の照射条件を適宜変更する必要がある。

次に、図 6 (a) に示すように、E L 発光層のうち、青色画素領域に A r F レーザ光を $4 0 0 0 \text{ m J } / \text{ c m }^2$ の条件で照射する。これにより、レーザ照射された部分の E L 発光層は、共役長が更に短くなって青色 (波長約 4 6 0 n m) に発光するようになる。図 6 (a) では、有機 E L 層のうち青色発光する部分を 3 3 B で表している。

【 0 0 4 3 】

次いで、リフトオフ法により、図 6 (b) に示すように、E L 発光層 3 3 の上に陰極 (上部電極) 3 4 を形成する。すなわち、ガラス基板 3 1 の上側全面にフोटレジストを塗布し、露光及び現像工程を経て、レジスト膜に上部電極形成用の窓を開口する。そして、ガラス基板 3 1 の上側全面に A l L i を 2 0 0 0 Å の

厚さにスパッタリングした後、レジスト膜上の A l L i 膜をレジストとともに除去する。これにより、陰極 3 4 が形成される。なお、陰極 3 4 の材料は上記の A l L i に限定されるものではなく、仕事関数が小さいアルカリ金属又はアルカリ金属を含む導電体を使用すればよい。

【 0 0 4 4 】

本実施の形態では、上述の如く、レーザ光の照射により共役長が変化して発光色が変化するポリマーを使用して R G B の発光色の画素を形成する。すなわち、有機 E L 層 3 3 を画素毎に分割するドライエッチングなどの微細加工技術を使用しなくても、多色発光の有機 E L 素子を形成できるので、製造工程が少なく、製造コストが低減される。そして、R G B 3 色の画素をもつフルカラー表示の E L 表示装置が実現される。

【 0 0 4 5 】

なお、上記実施の形態では陽極（下部電極）3 2 の上に直接 E L 発光層 3 3 を形成し、E L 発光層 3 3 の上に直接陰極（上部電極）3 4 を形成したが、陽極 3 2 と E L 発光層 3 3 との間、及び E L 発光層 3 3 と上部電極 3 4 との間の少なくとも一方にバッファ層を形成してもよい。

また、上記実施の形態では単純マトリクス型有機 E L 表示装置の製造方法について説明したが、本発明をアクティブマトリクス型有機 E L 表示装置の製造に適用することもできる。

【 0 0 4 6 】

（付記 1）陽極と陰極との間に有機 E L 層を挟んで形成された有機 E L 素子において、前記陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機 E L 層に接触する第 1 の導電膜と、R u （ルテニウム）、R h （ロジウム）、I r （イリジウム）、O s （オスミウム）及び R e （レニウム）からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属又はその酸化物を含む第 2 の導電膜との積層構造を有することを特徴とする有機 E L 素子。

【 0 0 4 7 】

（付記 2）陽極と陰極との間に有機 E L 層を挟んで形成された有機 E L 素子において、前記陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機 E L 層

に接触する第1の導電膜と、TiN膜、又はTiNとTiとの積層膜からなる第2の導電膜との積層構造を有することを特徴とする有機EL素子。

(付記3) 陽極と陰極との間に有機EL層を挟んで形成された有機EL素子において、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み前記有機EL層に接触する第1の導電膜と、Ru(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Ir(イリジウム)、Os(オスミウム)及びRe(レニウム)からなる群から選択された少なくとも1種の金属又はその酸化物を含む膜と、TiN膜、又はTiNとTiとの積層膜とからなる第2の導電膜との積層構造を有することを特徴とする有機EL素子。

【0048】

(付記4) 基板上に陽極を形成する工程と、前記陽極の上に有機EL層を形成する工程と、前記有機EL層の上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第1の導電膜を形成する工程と、前記第1の導電膜の上にRu(ルテニウム)、Rh(ロジウム)、Ir(イリジウム)、Os(オスミウム)及びRe(レニウム)からなる群から選択された少なくとも1種の金属又はその酸化物を成膜して第2の導電膜を形成する工程とを有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【0049】

(付記5) 陽極と陰極との間に有機EL層を挟んで形成された有機EL素子において、前記陽極と前記有機EL層との間に、Ru(ルテニウム)、Mo(モリブデン)及びV(バナジウム)からなる群から選択された少なくとも1種の金属を含み、前記有機EL層側の表面のみが酸化されたバッファ層を有することを特徴とする有機EL素子。

【0050】

(付記6) 基板上に陽極を形成する工程と、前記陽極の上にRu、Mo及びVからなる群から選択された少なくとも1種の金属を含むバッファ層を形成する工程と、前記バッファ層の表面のみを酸化させる表面酸化工程と、前記バッファ層の上に有機EL層を形成する工程と、前記有機EL層の上にアルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む陰極を形成する工程とを有することを特徴とする有機EL素子の製造方法。

【 0 0 5 1 】

（付記 7）前記バッファ層を 5 0 0 Å 以下の厚さに形成することを特徴とする付記 6 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

（付記 8）前記表面酸化工程では、短時間アニール（Rapid Thermal Annealing）により前記バッファ層の表面のみを酸化させることを特徴とする付記 6 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

【 0 0 5 2 】

（付記 9）前記表面酸化工程では、レーザアニール、プラズマ酸化及び陽極酸化のいずれかの方法により前記バッファ層の表面のみを酸化させることを特徴とする付記 6 に記載の有機 E L 素子の製造方法。

（付記 1 0）有機 E L 層を構成するポリマーの共役長を変化させて 2 以上の発光色が異なる領域を形成したことを特徴とする有機 E L 表示装置。

【 0 0 5 3 】

（付記 1 1）前記有機 E L 層に、共役長が相互に異なる赤色発光領域、緑色発光領域及び青色発光領域を有することを特徴とする付記 1 0 に記載の有機 E L 表示装置。

（付記 1 2）基板上に第 1 の電極を形成する工程と、前記第 1 の電極の上に、光照射により共役長が変化する有機 E L 材料からなる有機 E L 層を形成する工程と、前記有機 E L 層に部分的に光を照射して共役長を変化させる工程と、前記有機 E L 層上に第 2 の電極を形成する工程とを有することを特徴とする有機 E L 表示装置の製造方法。

【 0 0 5 4 】

（付記 1 3）前記有機 E L 層の材料として、光を照射する前の状態で赤色発光するポリマーを使用することを特徴とする付記 1 2 に記載の有機 E L 表示装置の製造方法。

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明の有機 E L 素子によれば、陰極が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含む第 1 の導電膜と、Ru, Rh, Ir, Os 及び Re

からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属又はその酸化物を含む第 2 の導電膜との積層構造を有しているので、第 1 の導電膜中のアルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化が防止され、長期間にわたってダークスポットの発生を回避できる。また、比較的簡単な工程で製造することができる。第 2 の導電膜として TiN 膜、又は Ti と TiN との積層膜を使用した場合も、同様の効果が得られる。

【0056】

また、本発明の他の有機 EL 素子によれば、陽極と有機 EL 層との間に、Ru、Mo 及び V からなる群から選択された少なくとも 1 種の金属を含むバッファ層を有し、該バッファ層の有機 EL 層側表面のみが、短時間アニール、レーザアニール、プラズマ酸化又は陽極酸化等の方法により酸化されている。このため、バッファ層の表面の凹凸が小さく、有機 EL 層を薄くしても、短絡等の不具合の発生が回避される。

【0057】

更に、本発明の有機 EL 表示装置は、有機 EL 層を構成するポリマーの共役長を変化させることにより異なる色で発光する領域を形成するので、多色発光の有機 EL 表示装置を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

図 1 は本発明の第 1 の実施の形態の有機 EL 素子を示す断面図である。

【図 2】

図 2 は本発明の第 1 の実施の形態の有機 EL 素子の陽極及び陰極の配置の例を示す平面図である。

【図 3】

図 3 は本発明の第 1 の実施の形態をアクティブマトリクス型有機 EL 表示装置に適用した例を示す平面図である。

【図 4】

図 4 は本発明の第 2 の実施の形態の有機 EL 素子の製造方法を示す断面図である。

【図 5】

図 5 は本発明の第 3 の実施の形態の有機 E L 表示装置の製造方法を示す平面図（その 1）である。

【図 6】

図 6 は本発明の第 3 の実施の形態の有機 E L 表示装置の製造方法を示す平面図（その 2）である。

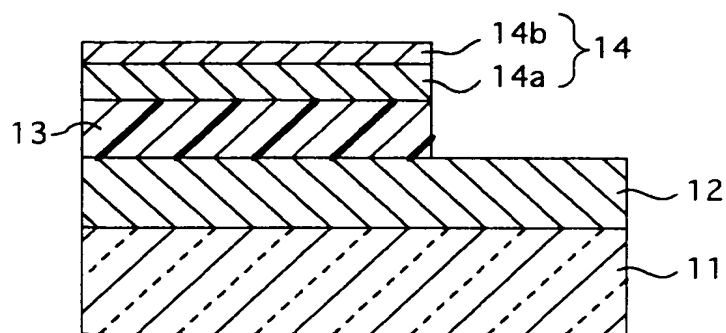
【符号の説明】

- 1 1, 2 1, 3 1 … ガラス基板、
- 1 2, 2 2, 3 2 … 陽極、
- 1 3, 2 4, 3 3 … 有機 E L 層（E L 発光層）、
- 1 4, 2 5, 3 4 … 陰極、
- 1 4 a … 第 1 の導電膜、
- 1 4 b … 第 2 の導電膜、
- 1 5 … 有機 E L 素子、
- 1 6 … データ線、
- 1 7 … 電源供給線、
- 1 8 … 走査線、
- 1 9 … スイッチ素子、
- 2 3 … バッファ層。

【書類名】 図面

【図 1】

有機EL素子（第 1 の実施の形態）



11 : ガラス基板

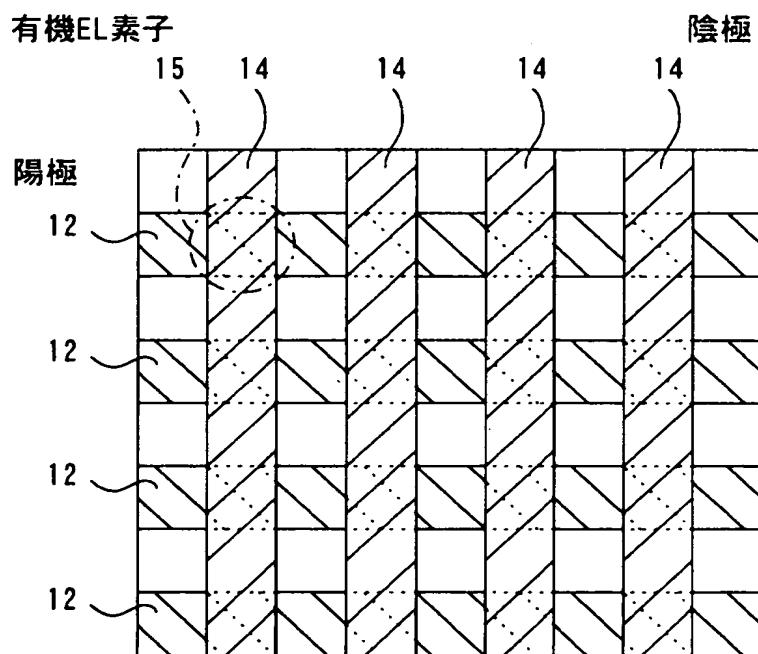
12 : 陽極

13 : 有機EL層

14 : 陰極

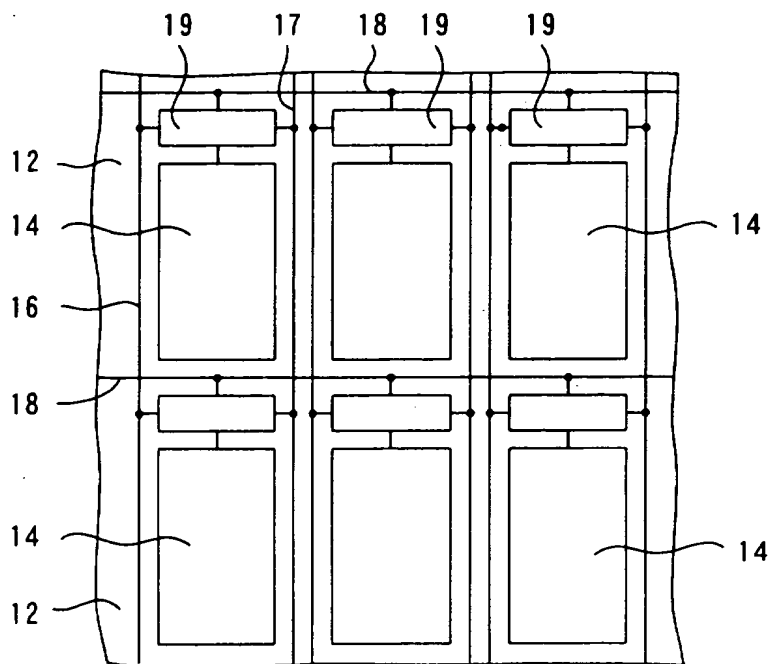
【図 2】

陽極及び陰極の配置例



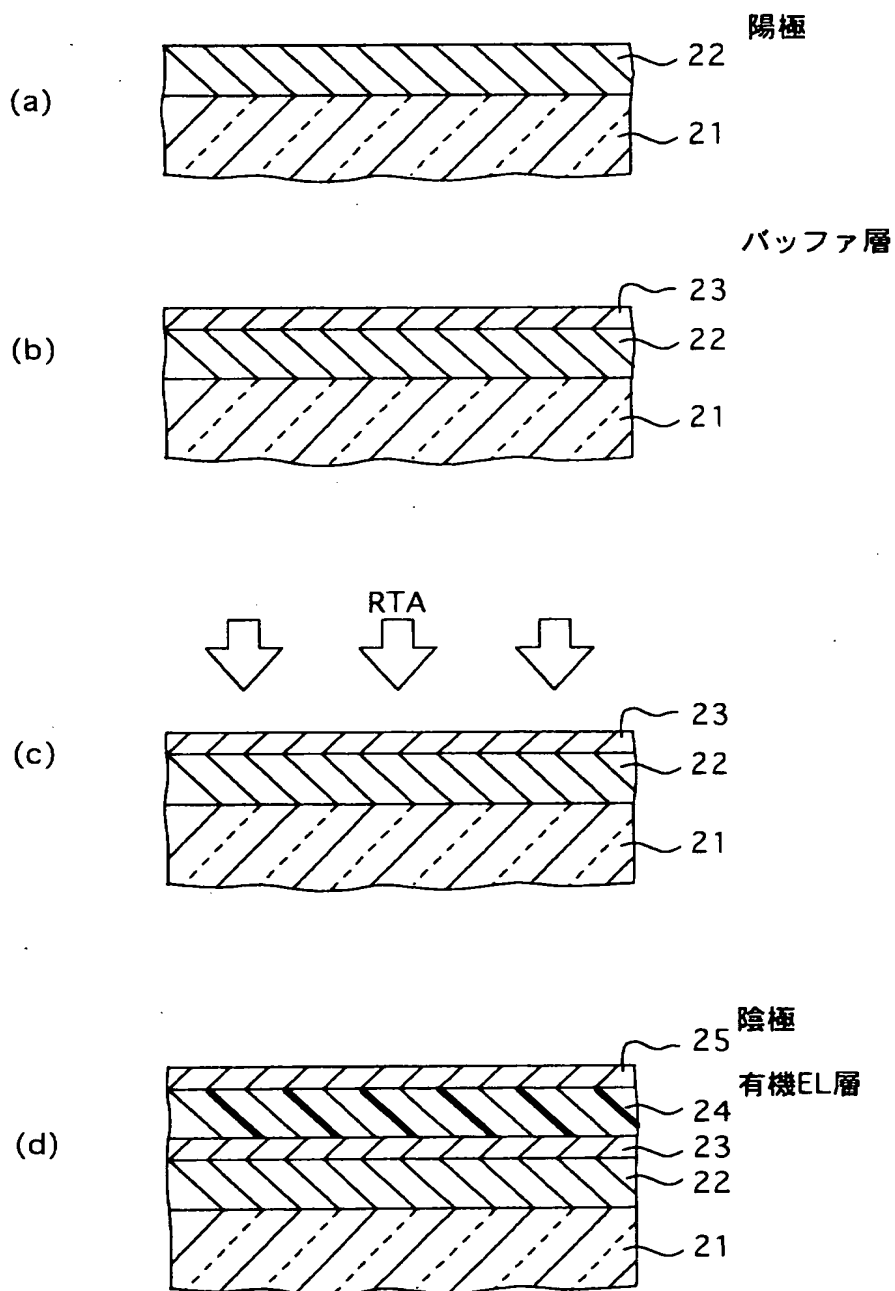
【図 3】

アクティブマトリクス型有機EL素子



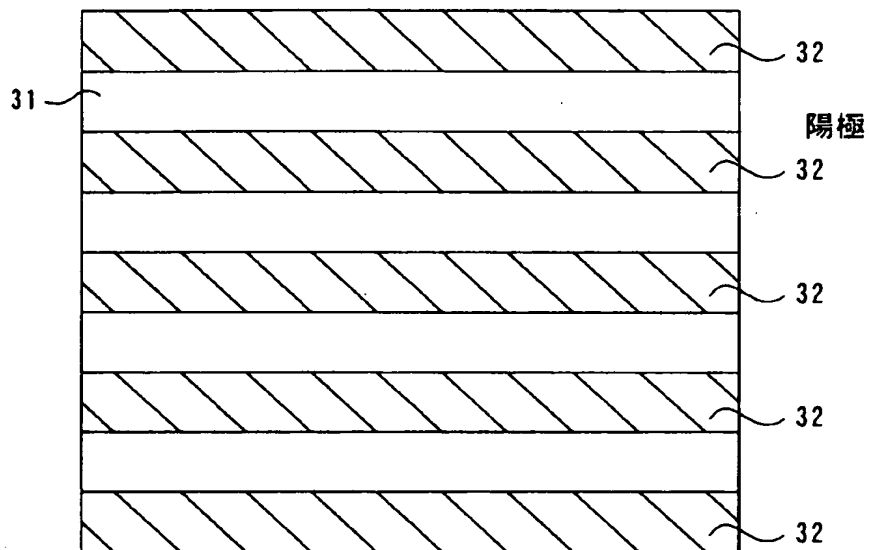
【図 4】

有機EL素子の製造方法（第 2 の実施の形態）

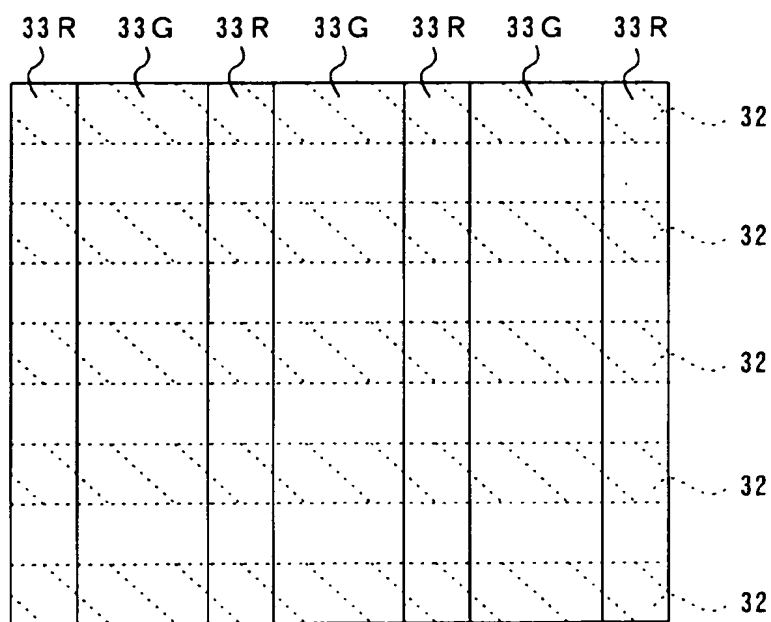


【図 5】

有機EL素子の製造方法（第 3 の実施の形態）

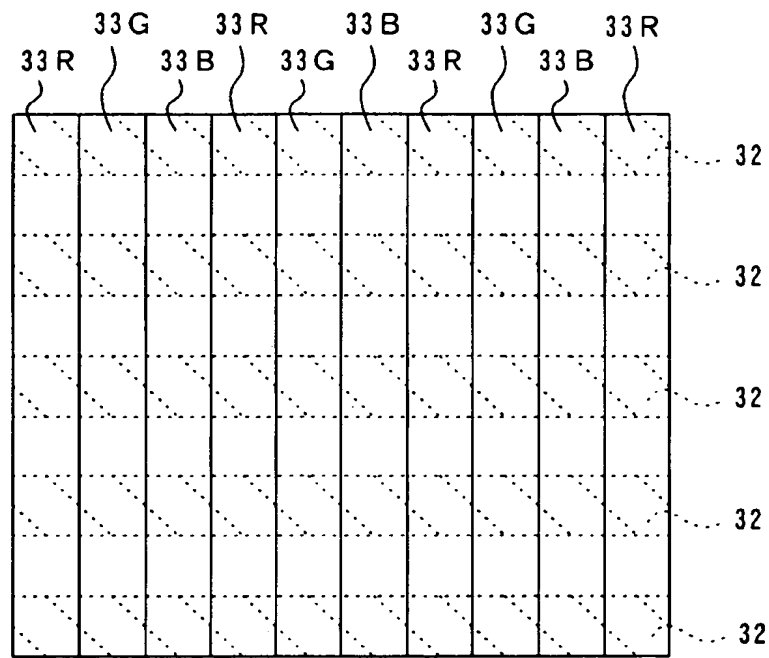


(a)

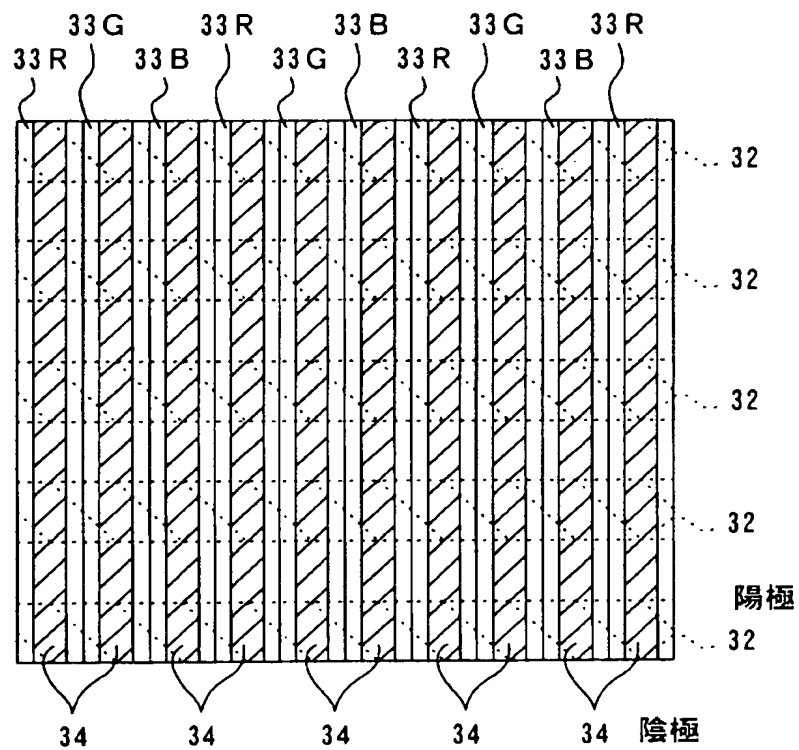


(b)

【図 6】



(a)



(b)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 製造が容易であるとともに、酸素又は水分等による発光特性の劣化が回避され、ダークスポットの発生が抑制される有機EL素子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 陽極12と陰極14との間に有機EL層13を挟んで形成された有機EL素子において、陰極14が、アルカリ金属又はアルカリ土類金属を含み有機EL層13に接触する第1の導電膜14aと、Ru（ルテニウム）、Rh（ロジウム）、Ir（イリジウム）、Os（オスミウム）及びRe（レニウム）からなる群から選択された少なくとも1種の金属又はその酸化物を含む第2の導電膜14bとの積層構造を有している。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005223]

1. 変更年月日 1996年 3月26日

[変更理由] 住所変更

住 所 神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番1号

氏 名 富士通株式会社